

⑪特許出願公告

昭53-10539

⑤ Int.Cl.²

識別記号

⑤②日本分類

厅内整理番号

④公告 昭和53年(1978)・4月14日

C 23 F 11/04
C 23 F 11/16
C 23 G 1/06

12 A 82
12 A 12

7511-42
7371-42

発明の数 1

(全 12 頁)

1

2

⑤4 金属の腐食抑制剤

②特 願 昭 4 7 - 7 4 7 4 7

②出 願 昭 4 7 (1 9 7 2) 7 月 2 6 日

特許法第30条第1項適用

(1) 日刊工業新聞昭和47年1月27日第13頁に発表

(2) — 染織經濟新聞昭和 47 年 2 月 2 日第 6 頁に
発表

(3) 有機合成化学協会発行「有機合成化学」第 10
30 巻第 3 号 (昭和 47 年 3 月 1 日) 本文裏第
9 頁に発表

(4) 日本化学会発行「化学と工業」第25巻第4号(昭和47年4月1日)第55頁に発表

(5) 高分子学会発行「高分子」第21巻第5号 15
(昭和47年5月1日)に発表

(6) 化学工業日報昭和47年6月22日第2頁
に発表

(7) 日本化学会発行「化学と工業」第25巻第7号(昭和47年7月1日)第27頁に発表

(8) 白石工業株式会社発行「ポリマーの友」第100号(昭和47年7月1日)第441~447頁に発表

(9) 染織経済新聞昭和47年7月12日第3頁
に発表

公 開 昭 4 9 - 3 2 8 3 5

④ 昭 49 (1974) 3月 26日

⑦②発 明 者 原田享

郡山市富久山町福原字福島 1

同 春日正美

郡山市富久山町福原字塩島 1

同 加藤正

郡山市富久山町福原字猪田 2 7

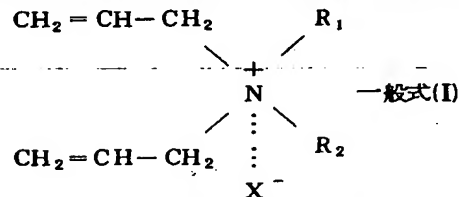
⑦出願人 日東紡績株式会社

福島市郷野 目字東 1

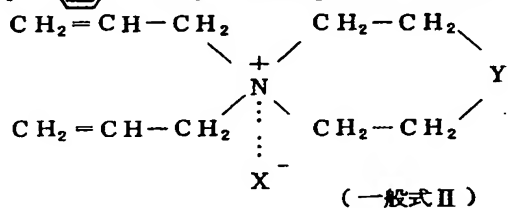
⑦④代 理 人 弁 理 士 浅 村 皓 外 3 名

⑤特許請求の範囲

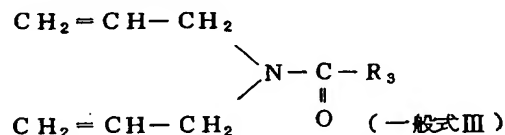
1 次の一般式(I)から(V)〔ただし一般式(V)には一般式(V-1)～(V-4)が包含される〕で表される化合物の1種またはそれ以上と二酸化イオウとの2元又は多元共重合によつて得られるポリスルホン化合物を主成分とする金属の腐食抑制剤:



〔式中 R_1 、 R_2 は同一または相互に異なる基で水素、炭素数1～18までの直鎖または分枝アルキル基、アリール基(Aryl) アラルキル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、2-スルホエチル基、スルホプロピル基、2-ハイドロオキシエチル基、3-クロロ、2-ハイドロオキシプロピル基、アリル基(allyl)、プロパルギル基(propargyl) α または β -ナフトメチル基であり、XはCl、Br、I、HCOO、 CH_3COO 、 H_2PO_4 、 HSO_4 、 HSO_3 、 CH_3SO_4 、 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3$ 、 $\text{HOCH}_2\text{COO}^-$ である〕、



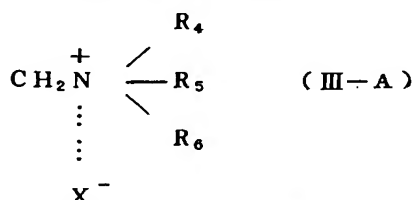
〔式中 Y は CH_2 、又は O
X は (I) に同じ〕、



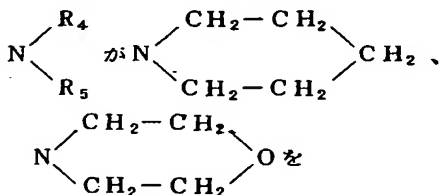
〔式中、R₉はH、炭素数1—12までの直鎖また

3

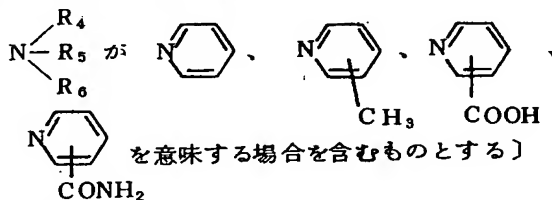
は分枝アルキル基、ハイドロオキシメチル基、2-ハイドロオキシエチル基、3-ハイドロオキシプロピル基、4-ハイドロオキシブチル基、 NH_2 、クロロメチル基および次の一般式(III-A)または(III-B)で表される基である。



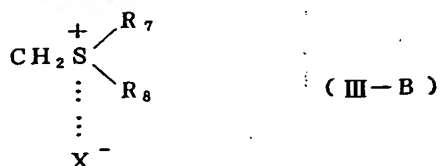
{(III-A)中 R_4 、 R_5 、 R_6 は同一または相互に異なる基であつてH、炭素数1~12までの直鎖又は分枝アルキル基、アラルキル基、2-ハイドロオキシエチル基を示し、更に



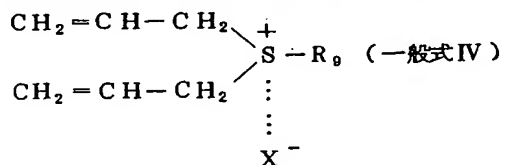
意味する場合、および



又Xは一般式(I)に同じである}



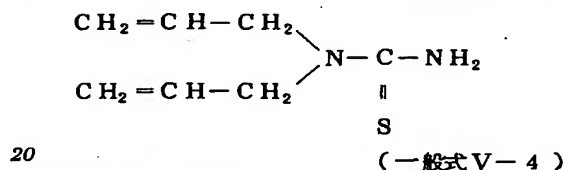
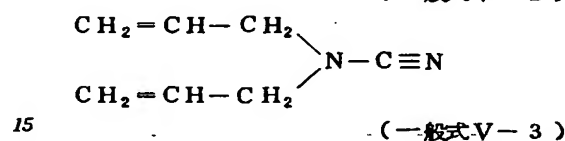
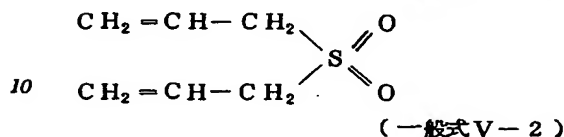
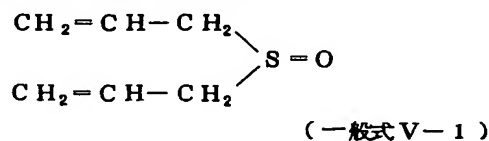
{(III-B)中 R_7 、 R_8 は同一または相互に異なる基であつて炭素数1~6までの直鎖又は分枝アルキル基、アラルキル基、2-ハイドロオキシエチル基を示す、又Xは一般式(I)に同じである}



{ここで R_9 はH、炭素数1~18までの直鎖およ

4

び分枝アルキル基、アラルキル基、2-ハイドロオキシエチル基、アリル基、プロパルギル基を表す。Xは一般式(I)に同じ}



発明の詳細な説明

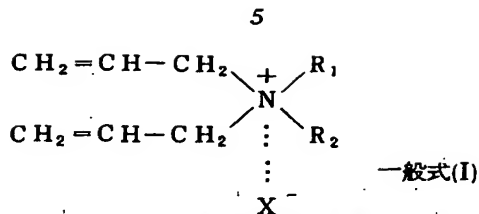
この発明は水中、塩類水溶液中、無機または有機酸水溶液中における金属の腐食抑制剤に関するものである。

各種の冷却装置の冷却水の循環系統における冷却水中の溶存酸素や炭酸ガス、更に溶存塩類による鋼材の腐食は大きな問題であり、これに対する多くの腐食抑制法が提案されて来た。

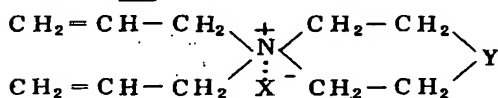
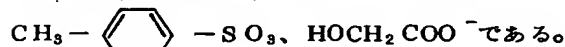
また蒸発缶やボイラーなどの内部に付着した垢の除去やメツキなどの前処理として行なわれる、金属表面の希酸による洗滌の際に使用酸液による金属本体の腐食を抑制するための各種の抑制剤が提案されて来た。

更に又金属とくに鉄鋼の酸洗において、鉄鋼の相失を抑え、酸消費量を少なくし、表面の仕上りを美しくするために、各種の抑制剤が提案されている。

この発明は次の(I)~(V)[ただし一般式(V)には一般式(V-1)~(V-4)が包含される]の一般式で表される化合物の1種またはそれ以上と二酸化イオウとの2元又は多元共重合によつて得られるポリスルホン化合物を、主成分とする金属の腐食抑制剤に関するものである。

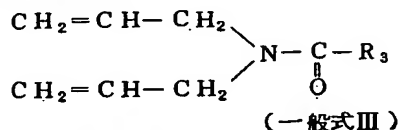


式中 R_1 、 R_2 は同一または相互に異なる基で水素、炭素数1~18までの直鎖または分枝アルキル基、アリール基(Aryl)アラルキル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、シアノ・メチル基、2-シアノエチル基、2-スルホエチル基、スルホプロピル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロ、2-ヒドロキシプロピル基、アリル基(allyl)、プロパルギル基(Propargyl)、 α 、または β -ナフトメチル基であり、 X は Cl 、 Br 、 I 、 HCOO 、 CH_3COO 、 H_2PO_4 、 HSO_4 、 HSO_3 、 CH_3SO_4 、

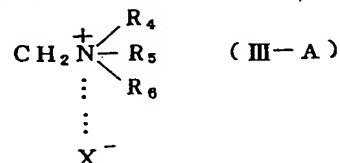


Y は CH_2 、又は O

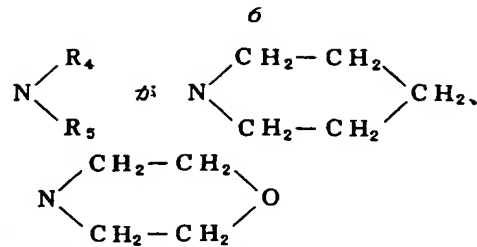
X は(I)に同じ、



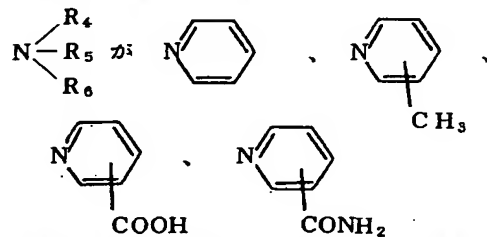
R_3 は H 、炭素数1~12迄の直鎖または分枝アルキル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、 NH_2 、クロロメチル基および次の一般式(III-A)または(III-B)で表される基である。



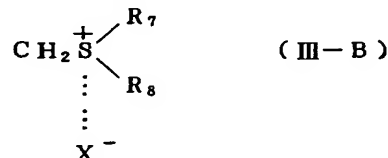
(III-A)中 R_4 、 R_5 、 R_6 は同一または相互に異なる基であつて H 、炭素数1~12までの直鎖又は分枝アルキル基、アラルキル基、2-ヒドロキシエチル基を示し更に



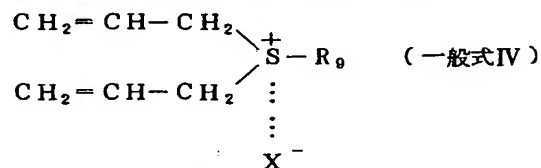
を意味する場合、および



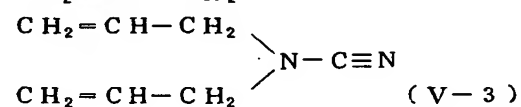
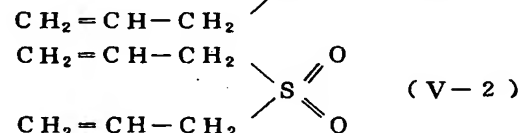
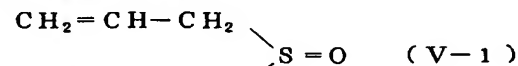
15 を意味する場合も含むものとする。又 X は一般式(I)に同じである。



(III-B)中 R_7 、 R_8 は同一または相互に異なる基であつて炭素数1~6までの直鎖又は分枝アルキル基、アラルキル基、2-ヒドロキシエチル基を示す。又 X は一般式(I)に同じである。

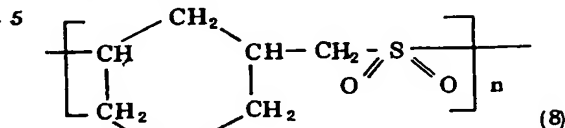


ここで R_9 は H 、炭素数1~18迄の直鎖および分枝アルキル基、アラルギル基、2-ヒドロキシエチル基、アリル基、プロパルギル基を表す。 X は一般式(I)に同じ。



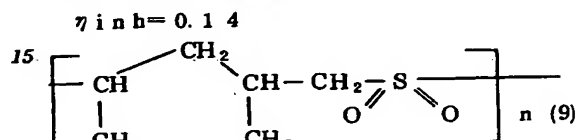
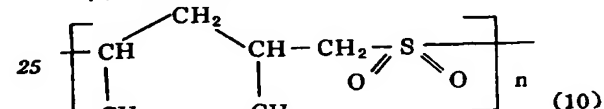
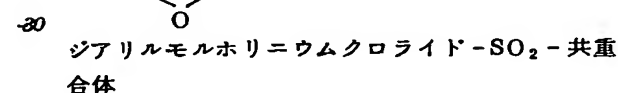
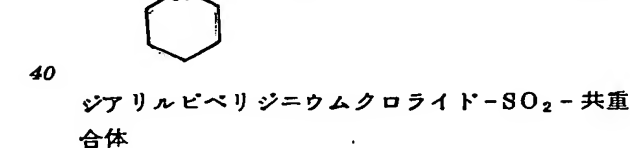
10

(3-クロロ、-2-ヒドロキシ)プロピル、
メチル、ジアルルアンモニウムクロライド-SO₂
共重合体

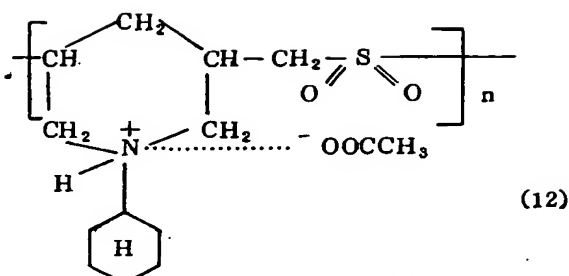
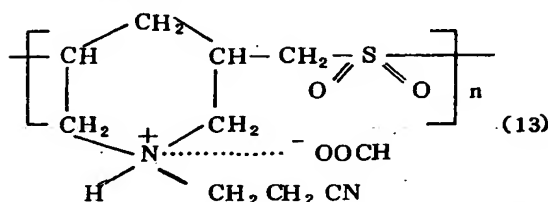
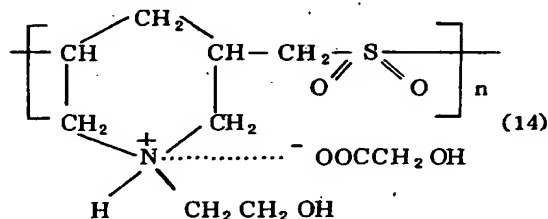
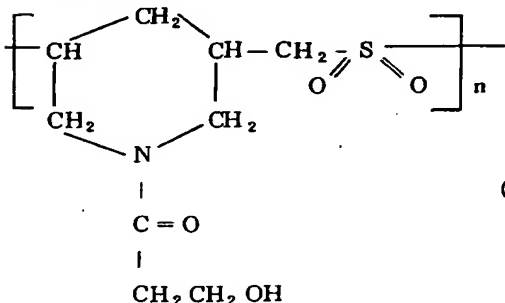
$$\eta_{inh} = 0.15$$


10 CC(C)Cc1ccccc1

メチル、ペンシル、-ジアリルアンモニウムクロ
ライド-SO₂-共重合体


$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{メチル、プロパルギル、ジアルキルアンモニウムク} \\ \text{ロライド}-\text{SO}_2-\text{共重合体} \end{array}$$
$$\eta_{inh} = 0.28$$

$$\left[\text{CH}_2 - \overset{+}{\text{N}} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{---} \text{C1}^- \\ \text{---} \text{O} \end{array} \right]_n$$
$$\eta_{inh} = 0.04$$
 $\eta_{inh} = 0.12$
$$35 \left[\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{S} \text{---} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad \text{O} \text{=} \text{O=} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{C1}^- \end{array} \right]_n \quad (11)$$
 $\eta_{inh} = 0.14$ 
$$\eta_{inh} = 0.14$$

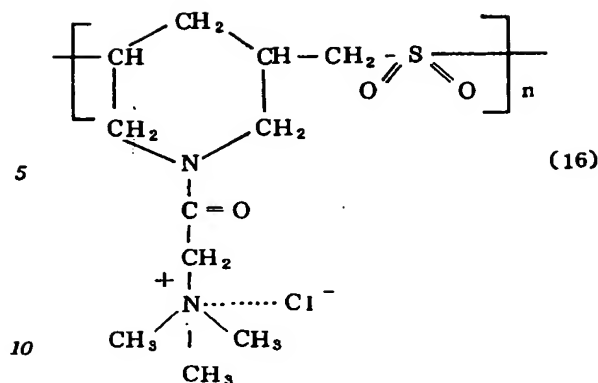
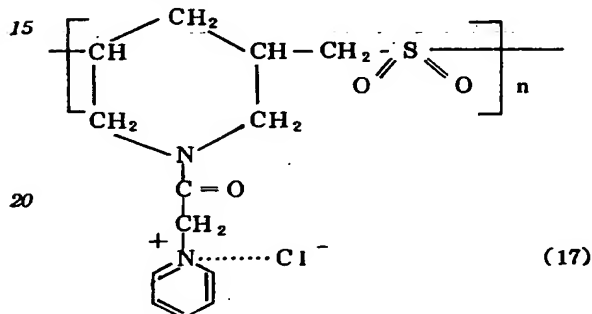
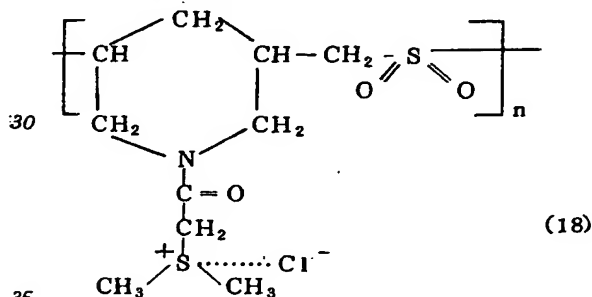
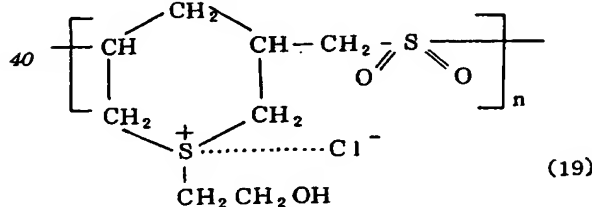
11

シクロヘキシル、ジアリルアミン酢酸塩-SO₂-共重合体 $\eta_{inh} = 0.08$ N-(シアノエチル)-ジアリルアミンギ酸塩-SO₂-共重合体 $\eta_{inh} = 0.06$ 2-ハイドロオキシエチル、ジアリルアミングリコール酸塩-SO₂-共重合体 $\eta_{inh} = 0.06$ ジアリル・ハイドロオキシプロピオン酸アミド-SO₂-共重合体、

DMSO中30℃で求めた極限粘度

 $[\eta] = 0.64$

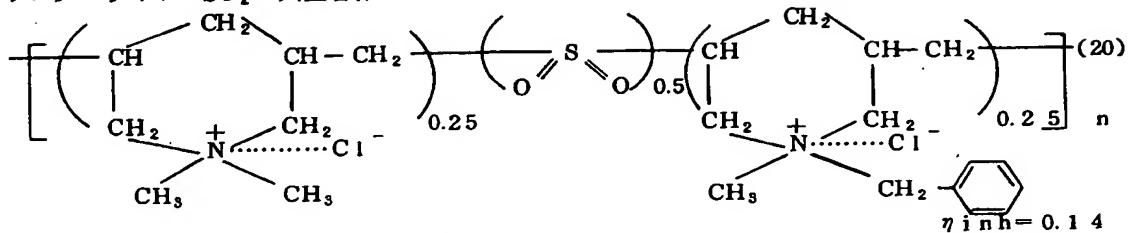
12

ジアリルアミノカルボメチル、トリメチルアンモニウムクロライド-SO₂-共重合体 $\eta_{inh} = 0.45$ ジアリルアミノカルボメチル、ピリジニウムクロライド-SO₂-共重合体 $\eta_{inh} = 0.26$ ジアリルアミノカルボメチル、ジメチルスルホニウムクロライド-SO₂-共重合体 $\eta_{inh} = 0.32$ 

13

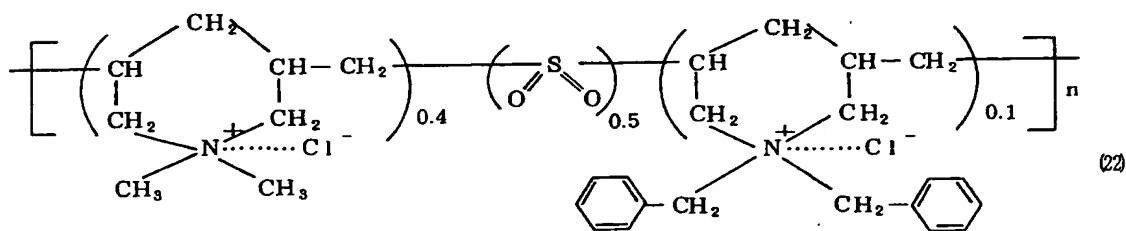
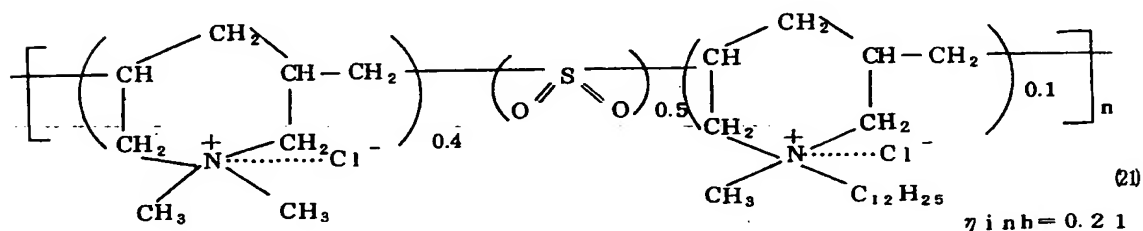
14

2-ハイドロオキシエチル、ジアルキル-スルホニウムクロライド-SO₂-共重合体 * $\eta_{inh} = 0.08$

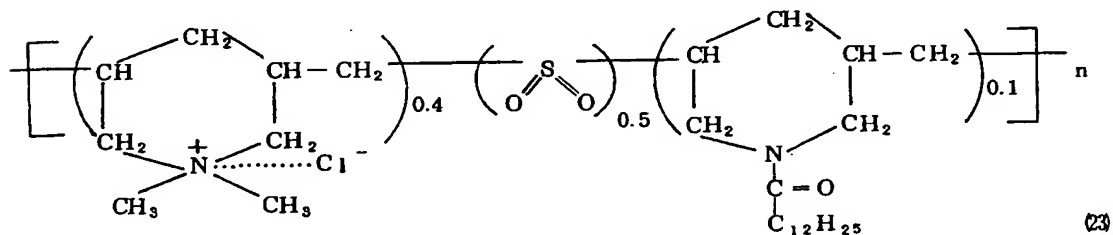


() の右下の数字は各構成成分の大体のモル分率を表す。(以下同じ)

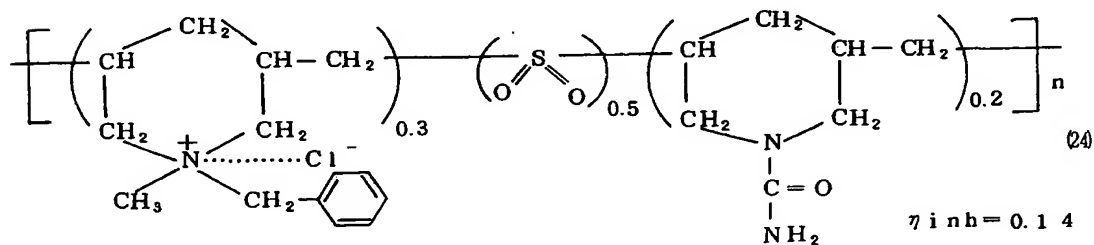
$\eta_{inh} = 0.08$



$\eta_{inh} = 0.09$



$\eta_{inh} = 0.14$

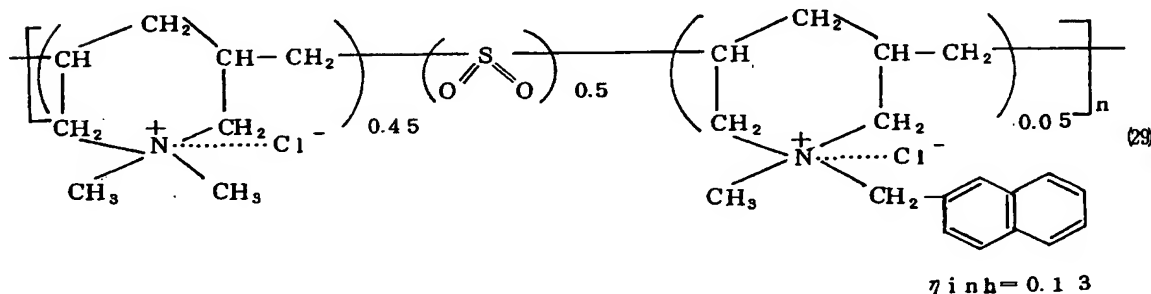
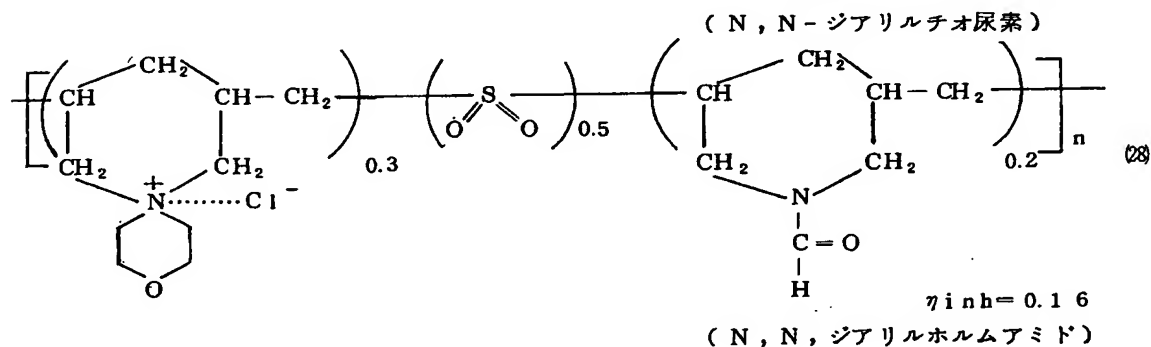
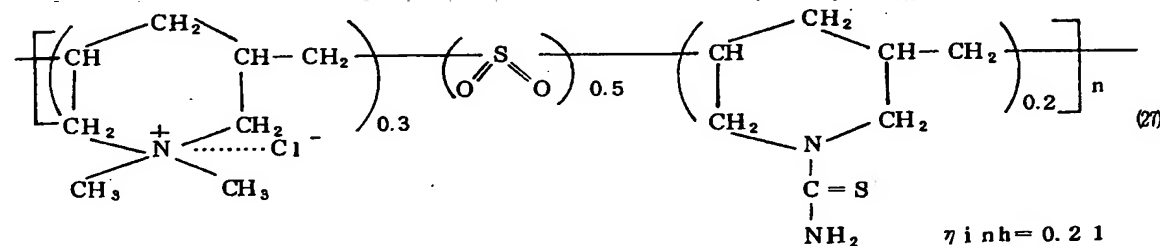
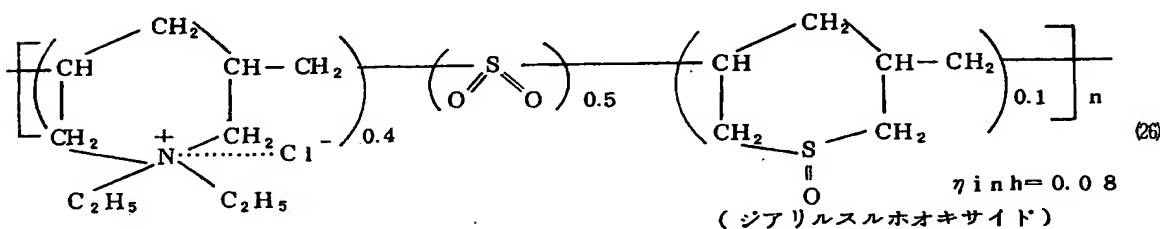
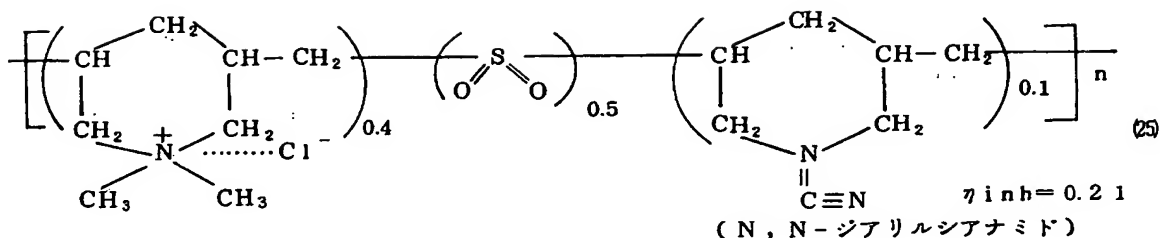


$\eta_{inh} = 0.14$

(N, N-ジアルキル尿素)

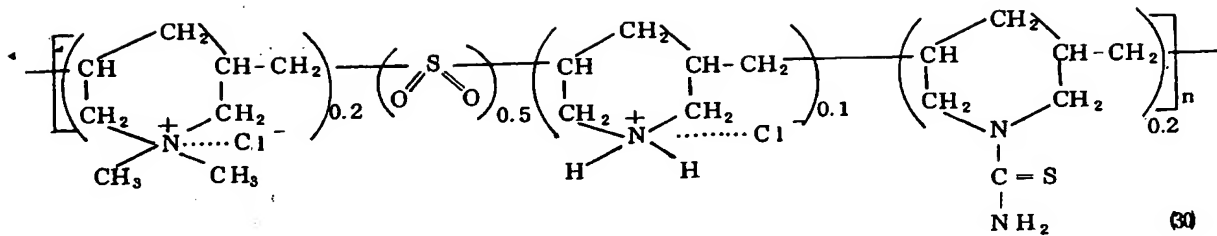
15

16



17

18



(1)~(30)の構造のこれらポリスルホン化合物は、☆ 以下実施例に従つて説明するが本発明は以下の
本発明者等によつて既に明らかにされている方法 10 実施例に限定されるものでないことはいふまでも
ない。
〔日特公昭41-14587、昭45-343、
昭45-37033、昭46-31842、日本
化学会第26春季年会、講演予稿集IV 1820
頁(1972)〕またはそれに準ずる方法によつて製造することができる。但し本発明で用いられ
るこれらポリスルホンは一般に重合度は小さくてよく、重合度50以上の物は特に必要としないの
で、製造の際に水を溶媒として共重合するのが普通である。

☆ 腐食抑制率は次の算式によるものである。

$$\frac{\text{腐食抑制剤無添加の腐食度} - \text{腐食抑制剤添加の腐食度}}{\text{腐食抑制剤無添加の腐食度}} \times 100 = \%$$

第 1 表

腐食抑制剤 ポリスルホン	ポリスルホン (1)	" (4)	" (8)	" (12)	" (17)	" (18)	" (21)	" (22)	" (24)	" (26)	" (29)
添加量 ppm	10	10	10	10	10	10	10	10	5	10	5
腐食抑制率 %	82.4	88.4	96.5	82.5	96.5	95.3	92.6	89.5	95.4	89.5	92.4

試験片：磨き軟鋼板 (JIS、G3141-SPCCB 80×20×1)
腐食液：水道水、液量：鋼板1cm²当り5 c.c、20℃、100時間静置

実施例 2

※スルホンの防食効果を調べた。結果を第2表にま
とめて示す。

実施例1と同様の試験片を用い水道水中、振ト
ウ下は50℃で100時間腐食処理を行い、ポリ※

第 2 表

腐食抑制剤 ポリスルホン	ポリスルホン (2)	" (4)	" (6)	" (8)	" (11)	" (13)	" (15)	" (16)	" (19)	" (20)	" (22)
添加量 ppm	60	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
腐食抑制率 %	91.4	91.5	92.4	94.1	90.8	88.6	89.4	93.5	94.6	91.5	92.0

試験片：磨き軟鋼板 (JIS、G3141-SPCCB 80×20×1)
腐食液：水道水、液量：鋼板1cm²当り5 c.c、50°±2℃、100時間振トウ下

19

20

実施例 3

☆で100時間腐食処理を行いポリスルホンの防食効果と同様の試験を用い10%塩酸中20☆ 食効果を調べた。結果を第3表にまとめて示す。

第 3 表

腐食抑制剤	比較試料(A)※	ポリスルホン(1)	"(1)	"(2)	"(5)	"(7)	"(9)	"(9)	"(10)	"(11)	"(16)
添加量 ppm対液	10	2	10	5	10	10	5	10	10	10	5
腐食抑制率%	82.4	91.5	92.6	90.4	92.4	94.5	98.4	99.1	96.2	93.5	98.4

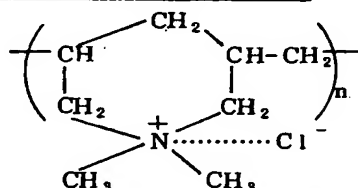
腐食抑制剤	ポリスルホン(17)	"(18)	"(20)	"(20)	"(21)	"(22)	"(23)	"(25)	"(27)	"(28)	"(29)
添加量 ppm対液	5	10	10	10	5	2	5	5	5	5	2
腐食抑制率%	98.4	90.6	94.5	98.2	94.5	93.5	94.4	92.8	93.9	96.4	95.8

※比較試料(A)はジメチルジアリルアンモニウムクロライドの単独重合体

試験片：磨き軟鋼板(JIS、G3141-SPCCB、80×20×1)

腐食液：10%塩酸、液量：鋼板1cm²当り5c.c.

20℃ 100時間静置



実施例 4

◎時間腐食処理を行いポリスルホンの防食効果を調

実施例3と同様にして10%塩酸中で50℃2◎ べた。結果を第4表にまとめて示す。

第 4 表

腐食抑制剤	比較試料(A)△	ポリスルホン(1)	"(2)	"(5)	"(7)	"(9)	"(9)	"(10)	"(11)	"(16)	"(16)
添加量 ppm対液	10	10	5	10	10	5	10	10	10	5	10
腐食抑制率	78.6	86.5	84.8	87.8	89.6	94.6	98.9	96.6	94.8	96.5	98.1

腐食抑制剤	ポリスルホン(17)	"(18)	"(19)	"(20)	"(21)	"(24)	"(26)	"(27)	"(28)	"(29)	"(30)
添加量 ppm対液	5	10	10	10	10	10	5	10	5	5	5
腐食抑制率	96.9	98.6	96.5	98.2	94.6	95.4	94.6	93.1	94.2	95.6	96.4

△第3表に同じ

試験片、第3表に同じ

腐食液：10%塩酸、液量：鋼板1cm²当り5c.c.、50℃2時間

実施例 5

の防食効果を調べた。結果を第5表にまとめて示

実施例1と同様の試験片を用い10%硫酸中で

20℃100時間腐食処理を行い、ポリスルホン

第 5 表

腐食抑制剤	ポリスルホン (1)	" (3)	" (4)	" (4)	" (4)	" (6)	" (9)	" (12)	" (13)	" (14)	" (16)
添加量 ppm対液	100	100	10	50	100	50	20	20	50	50	50
腐食抑制率	84.5	91.4	86.5	92.5	96.5	92.4	94.6	93.7	89.6	86.5	87.2

腐食抑制剤	ポリスルホン (16)	" (17)	" (17)	" (20)	" (20)	" (21)	" (23)	" (25)	" (26)	" (27)	" (28)
添加量 ppm対液	100	20	50	20	50	20	20	50	50	50	50
腐食抑制率	96.5	89.5	94.2	86.5	96.4	94.5	96.2	94.5	93.6	96.8	96.8

試験片、第3表に同じ

腐食液；10%硫酸、液量：鋼板1cm²当り5c.c. 20℃ 100時間、

実施例 6

試験片として黒皮付鉄鋼片(JIS、G3101、
50×50×2.3)を用い塩酸、および硫酸を用
いていわゆるピツクリング処理を行つた条件は次
の通りである。

25%硫酸+5%第1鉄イオン(硫酸第1鉄
として添加)98±1℃ 3分※

※ 8%塩酸+7%第1鉄イオン(塩化第1鉄
として添加)85±1℃ 3分

酸液量：上記試験片2枚に対し酸液350g

結果を第6表にまとめて示すが表中酸洗速度は
20 金属表面の酸化皮膜が完全に落ちるまでに要する
時間を示した。

第 6 表

腐食抑制剤	酸洗液 酸洗条件	添加量 ppm 対全液	腐食抑制率 %	酸洗速度 秒	酸洗液 酸洗条件	添加量 ppm 対全液	腐食抑制率 %	酸洗速度 秒
無し		—		32	—	20	84.5	29
ポリスルホン1		—				20	82.5	32
2		—				—	—	32
3		90	86.5	34		—	—	
4		90	84.2	34		—	—	
5		90	89.5	38		20	84.2	32
7		90	90.4	39		20	84.4	33
8	25% H ₂ SO ₄	40	78.6	33	8% HCl	5	81.0	30
9	+5% Fe ⁺⁺	90	90.5	39	+7% Fe ⁺⁺	20	85.2	33
10		90	83.6	35		30		
11		90	85.2	35		30	86.3	34
12		40	76.5	32		10	80.6	32
13		90	77.4	32		20	82.2	31
14	98±1℃	90	88.5	38	85±1℃	20	84.6	31
16		40	90.0	40		10	81.5	32
17	3分	60	91.6	40	5分	20	82.5	31
18		90	92.0	41		20	83.6	32
19		90	91.2	40		30	84.1	33
20		90	90.8	39		20	86.2	33
25		90	79.6	36		30	80.1	31
26		90	89.6	37		20	84.2	32
27		90	92.1	40		20	87.6	34
28		90	86.8	35		20	83.6	32
29		50	82.8	36		10	79.4	31
30		80	83.5	34		20	86.4	34

23

実施例 7

大気中で褐色に変色した銅線をポリスルホン(8)および(7)をそれぞれ100ppm含んだ1%塩酸水溶液中に60℃で30秒浸漬後、かるく水洗した後、30℃相対湿度100%の条件下で放置した。5

24

(8)を含んだ塩酸で処理した銅線は3日間何ら変化が認められず、(7)の方は5日間何ら変化が認められなかった。一方ポリスルホンを含まない1%塩酸水溶液で同様に処理した銅線は2時間後には褐色に変色した。